

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-367538

(43)Date of publication of application : 18.12.1992

(51)Int.Cl.

C03C 10/12

C04B 35/18

G02B 5/08

(21)Application number : 03-031314

(71)Applicant : OKAMOTO GLASS KK

(22)Date of filing : 01.02.1991

(72)Inventor : MUKAI KEIICHI  
HAYASHI SADAKICHI  
TAMAOKI JUN  
KIKUTSUKI KOUJI

### (54) HEAT-RESISTANT CERAMICS MOLDING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-resistant ceramics molding suitable as a reflecting mirror base, having essentially  $\leq 0.03\mu\text{m}$  average surface roughness.

CONSTITUTION: A glass molding comprising 50-60wt.%  $\text{SiO}_2$ , 18-30wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3-8wt.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 3-5wt.%  $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ ,  $\leq 8\text{wt.}\%$  total amount of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and(or)  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0.3-7.0wt.% RO (R is Mg, Ca, Zn, Pb or V) and  $\leq 3.0\text{wt.}\%$   $\text{R}_2\text{O}$  (R is K or Na) is heat-treated and a BN-spodumene solid solution or  $\beta$ -eucryptite is formed to give a heat-resistant ceramics molding having essential surface smoothness.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-367538

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 10/12		6971-4G		
C 0 4 B 35/18	A	8924-4G		
G 0 2 B 5/08	A	7316-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-31314

(22) 出願日 平成3年(1991)2月1日

(71) 出願人 391007851

岡本硝子株式会社

千葉県柏市十余二380番地

(72) 発明者 向井 敬一

千葉県松戸市二つ木二葉町204-17

(72) 発明者 林 貞吉

千葉県流山市平方原新田200

(72) 発明者 玉置 純

千葉県柏市豊四季台1-1-1-205

(72) 発明者 菊月 康二

千葉県流山市東深井724-21

(74) 代理人 弁理士 板井 一雄

(54) 【発明の名称】 耐熱性セラミックス成形体及びその製造法

(57) 【要約】

【構成】  $\text{SiO}_2$  5.0～6.5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.8～3.0重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  3～8重量%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  3～5重量%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  および (または)  $\text{B}_2\text{O}_3$  を合計量で8重量%以下、 $\text{RO}$  (ただしRはMg、Ca、Zn、PbまたはV) 0.3～7.0重量%、 $\text{R}_2\text{O}$  (ただしRはKまたはNa) 3.0重量%以下のガラスの成形体を熱処理してβ-スボジュウメン固溶体またはβ-ユークリプタイト固溶体を生成させ、本質的に表面平滑な耐熱性セラミックス成形体を得る。

【効果】 表面の平均粗さが本質的に $0.03\mu\text{m}$ 以下の、反射鏡基材として好適な耐熱性セラミックス成形体を得られる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、およびバナジウムからなる群から選ばれた金属の1種以上を酸化物として0.5～7.0重量%含有するβ-スポンジウム固溶体もしくはβ-ユークリプタイト固溶体からなり、表面の平均粗さが本質的に0.03μm以下であることを特徴とする耐熱性セラミックス成形体。

【請求項2】 酸化物組成がSiO<sub>2</sub> 50～65重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18～30重量%、Li<sub>2</sub>O 3～8重量%、TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> 3～5重量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>および(または)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計量で8重量%以下、RO(ただしRはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、およびバナジウムからなる群から選ばれた金属原子を表す)0.3～7.0重量%、R<sub>2</sub>O(ただしRはカリウム原子またはナトリウム原子を表す)3.0重量%以下のガラスを成形し、得られたガラス成形体を、上記ガラスの変形温度以下の温度で熱処理して結晶核を生成させた後、昇温してβ-スポンジウム固溶体またはβ-ユークリプタイト固溶体を生成させることを特徴とする表面平滑な耐熱性セラミックス成形体の製造法。

【請求項3】 マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、およびバナジウムからなる群から選ばれた金属の酸化物の1種以上を0.3～7.0重量%含有するβ-スポンジウム固溶体もしくはβ-ユークリプタイト固溶体からなり表面の平均粗さが本質的に0.03μm以下であることを特徴とする反射鏡基材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面の平滑性が良好な耐熱性セラミックス成形体およびその製造法に関するものである。本発明はまた、耐熱性が良く高温での使用に耐える反射鏡基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 照明装置、映写機等の光源ランプは、それが高輝度のものになるほど発熱も著しく、したがって、ランプと組み合わせて使用される反射鏡の温度上昇も激しい。特に、近年はランプの高輝度化と小型化が多く分野で進んでおり、反射鏡部分で550℃を超えることもあるようになった。反射鏡は基材とその表面にコーティングされた反射膜からなり、そのいずれもが反射鏡の耐熱性を支配することは言うまでもないが、基材部分の耐熱性について考えると、最高使用温度と耐熱衝撃性の二つが重要である。基材としてよく使われるガラスの場合、最高使用温度は転移点以下の温度となるため、最高度の耐熱性を有するバイレックス級ガラスでも550℃以下でしか使用できず、耐熱衝撃性はムク棒(直径5mm)による試験でも温度差250℃が限界であるから、上述のような苛酷な条件では安心して使用することができない。また、基材の耐熱限界によってランプや反射鏡の小型化が制限されてしまうことになる。

2

【0003】 より耐熱性の高い材料としては石英ガラスがあるが、このガラスは成形加工が容易でなく、量産が困難できわめて高価なものとなる欠点がある。セラミックスは、一般に耐熱性は優れているが、十分な光学特性を備えた反射鏡を製造するのに必要な高精度曲面を形成することが難しく、また表面平滑性にも問題があり、反射鏡基材として実用化された例はない。Li<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の3成分を基本成分とする低熱膨張率ガラスを熱処理してβ-スポンジウム固溶体(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>)またはβ-ユークリプタイト固溶体(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>)を生じさせることにより得られるセラミックス(いわゆる結晶化ガラス)は、優れた耐熱性を有し、また反射鏡基材とするのに必要な成形および研磨は結晶化させる前のガラスの段階で容易に行うことができるので、反射鏡基材として好ましい材料である。しかしながら、ガラスの段階でいかに平滑に仕上げておいた表面も結晶化にともない粗面化してしまうことが、反射鏡基材として利用する場合の欠点となる。すなわち、反射鏡基材に真空蒸着等の手段でコーティングされる多層反射膜は全体でも2μm程度の薄いものであるから、基材の表面が平滑性が悪いと反射膜もまた平滑にならず、反射率の高い反射膜は得られないが、従来の結晶化ガラスの表面は平均粗さが0.1μm前後、場所によっては0.5μmを超える粗さであるから、高反射率反射鏡の基材として使用することはできなかった(バイレックスガラス系反射鏡基材の研磨された反射面の平均粗さは通常0.001～0.003μm程度である。ただし、“平均粗さ”はJIS B0601の「中心線平均粗さRa」である。)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述のように反射鏡基材として有利な性質を備えているにもかかわらず表面の平滑度が不十分のために高反射率反射鏡の基材として使用することができなかった結晶化ガラス製品の表面平滑性を改良することにある。本発明の他の目的は、反射鏡基材以外の用途にも有用な、本質的に平滑な光沢表面を有する結晶化ガラス系耐熱性セラミックス成形体およびその製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明が提供することに成功した耐熱性セラミックス成形体およびそれよりなる反射鏡基材は、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、およびバナジウムからなる群から選ばれた金属の1種以上を酸化物として0.3～7.0%(重量%;以下同じ)含有するβ-スポンジウム固溶体もしくはβ-ユークリプタイト固溶体からなり、その表面の平均粗さが本質的に0.03μm以下であることを特徴とする。ここで、“平均粗さが本質的に0.03μm以下である”とは、β-スポンジウム固溶体もしくはβ-ユークリプタイト固溶体を生成させる結晶化処理後いかなる研磨処理も施

されていない本来の表面が $0.03\mu\text{m}$ 以下の平均粗さを示すことをいう。

【0006】本発明はまた、酸化物組成が $\text{SiO}_2$ : 50~65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 18~30%、 $\text{Li}_2\text{O}$ : 3~8%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ : 3~5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ および(または) $\text{B}_2\text{O}_3$ を合計量で8重量%以下、 $\text{RO}$ (ただし $\text{R}$ はマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、およびバナジウムからなる群から選ばれた金属原子を表す) 0.3~7.0%、 $\text{R}_2\text{O}$ (ただし $\text{R}$ はカリウム原子またはナトリウム原子を表す) 3.0%以下のガラスを成形し、得られたガラス成形体を、上記ガラスの変形温度以下の温度で熱処理して結晶核を生成させた後、昇温して $\beta$ -スポジュメン固溶体または $\beta$ -ユークリプタイト固溶体を生成させることを特徴とする上記表面平滑な耐熱性セラミックス成形体の製造法を提供するものである。ただし、直径5mm、長さ30mmの丸棒状にしたガラスを垂直に支持し、頂部より5gの荷重をかけた状態で毎分5℃の昇温速度で温度を上昇させたとき試料棒が曲がり始める温度をガラスの変形温度とする。

【0007】

【作用】マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、バナジウムからなる群から選ばれた金属の1種以上を酸化物として0.3~7.0%含有する $\beta$ -スポジュメン固溶体もしくは $\beta$ -ユークリプタイト固溶体からなり、表面の平均粗さが本質的に $0.03\mu\text{m}$ 以下である本発明のセラミックス成形体は、 $\beta$ -スポジュメン固溶体または $\beta$ -ユークリプタイト固溶体からなる結晶化ガラス特有の優れた耐熱性を示すとともに、本質的に優れた表面平滑性により、困難な研磨仕上げを要することなしに、反射鏡基材等、耐熱性と高度の表面平滑性を要求される分野に使用することができる。以下、上記セラミックス成形体の製造法を工程順に説明しながら本発明につき詳述する。

【0008】まず、酸化物組成が $\text{SiO}_2$ : 50~65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 18~30%、 $\text{Li}_2\text{O}$ : 5~8%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ : 3~5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ および(または) $\text{B}_2\text{O}_3$ を合計量で8%以下、 $\text{RO}$ (ただし $\text{R}$ はマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛、バナジウムからなる群から選ばれた金属原子を表す) 0.3~7.0%、 $\text{R}_2\text{O}$ (ただし $\text{R}$ はカリウム原子またはナトリウム原子を表す) 3.0%以下のガラスを得るのに必要な原料鉱物を用意し、これをガラス製造の常法に従って粉碎、混合し、さらに加熱して熔融状態で混合することによりガラス化させる。上記ガラス組成の特徴の第一は、従来のこの種ガラスと比べて熔融温度がやや低いことであり、このため、約1500℃以下の温度で熔融してガラス化させることができる。 $\text{RO}$ 成分の配合は、表面平滑性のよい製品を得るのに特に重要な意味を持ち、高反射率反射鏡の基材になり得るような表面平滑性のよい結晶化ガラス製品は適量の $\text{RO}$ 成分を配合しかつ後述するやや低い温度で結晶化を

進めることによって初めて製造可能である。 $\text{RO}$ 成分として特に好ましいのは、 $\text{PbO}$ および $\text{VO}$ である。

【0009】その他の成分の比率も、本発明の目的を達成するためには上記範囲に限定される。 $\text{SiO}_2$ は、50%未満ではガラスが成形中に失透し易く、65%を超えると熔融が困難になる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は17%未満では熱膨張係数が大きくなって耐熱衝撃性が悪くなり、30%を超えると熔融が困難になる。 $\text{Li}_2\text{O}$ は、3%未満では熔融が困難であり、8%を超えると熱膨張係数が大きくなりすぎる。 $\text{TiO}_2$ および $\text{ZrO}_2$ は結晶核形成剤として配合される成分であって、これらの合計量が3%未満では結晶化に時間がかかりすぎるが、5%を超えると、熔融が困難になるとともにガラス成形中に失透を起こしやすくなる。その他、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、および $\text{R}_2\text{O}$ は溶解性と作業性の向上に有効な成分であるが、多すぎると、失透、ガラス成形体の変形等、好ましくない結果を生じるので、過剰量の配合は避ける。 $\text{P}_2\text{O}_5$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ は、単独では5%を超えないことが望ましい。

【0010】得られたガラスは、通常のガラスの場合と同様に、ブロー法、プレス法、ロール法、キャスト法等、任意の方法で、所定の形状に成形する。その後、成形精度および表面平滑度を重要視する部分、たとえば反射鏡基材とする場合における反射膜コーティング面には、必要に応じて研磨仕上げを施す。次いでガラス成形体を加熱炉に入れ、結晶化のための二段の熱処理を施す。第一段の熱処理は、 $\beta$ -ユークリプタイトまたは $\beta$ -スポジュメンの微結晶を均一に生成させるための、結晶核形成工程である。熱処理を二段に分けて行うことにより均一な微結晶を生じさせることは従来の結晶化ガラス製造法においても行われているが、従来の製造法における第一段熱処理ではもっぱら結晶核生成促進の観点からのみ条件が選ばれて通常750~800℃に達する高温で行われている。これに対し、本発明の製造法においては、ここでの処理温度を上記組成のガラスの変形温度(標準的な組成のもので約450~650℃)よりも低い温度、望ましくは約50~100℃低い温度にするので、第一段熱処理温度が650℃を超えることはない。この温度条件は最終的に得られる結晶化ガラスの表面を平滑性のよい光沢面にするために重要であって、理由は定かでないが、上記組成のガラス成形体でも処理温度が高すぎると粗い表面のものになってしまう。

【0011】上記温度に約30分~2時間保持して結晶核を生成させた後、温度を約650~850℃、望ましくは700~800℃に上昇させ、この温度に約30分~数時間保持すると、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体、次いで $\beta$ -スポジュメン固溶体が生成する。 $\beta$ -スポジュメン固溶体は、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体よりも熱膨張係数がやや高いが強度が優れている。従来の結晶化ガラスの場合、 $\beta$ -スポジュメン固溶体を生成させるには結晶化工程において約900~1200℃という

高温での熱処理を必要としていたが、本発明による上述のガラス組成の場合、熱処理温度は高くても800℃でよいから、熱エネルギーの消費がはるかに少なくて済む。

【0012】得られる結晶化ガラスは、 $\beta$ -スポジュウム固溶体の場合、結晶化にともない完全に失透しているが、それによる表面の荒れは最小限度に抑えられていて、平均粗さは通常0.03 $\mu$ m以下である。表面の平均粗さが0.02 $\mu$ mの結晶化ガラスからなる基材を用いて製作された反射鏡は、平均粗さが0.002以下の耐熱性ガラスを基材として同様に製作された反射鏡の反射率の90%以上の反射率を示し、反射鏡基材として十分使用可能である。 $\beta$ -スポジュウム固溶体からなる製品の軟化変形温度は900℃以上であり、700℃までの温度で連続使用に耐える。耐熱衝撃性にも優れ、600℃に加熱してから冷水中に投入する試験によっても破損しなかった。

【0013】

【実施例】

実施例1

SiO<sub>2</sub>: 60%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.1%, Li<sub>2</sub>O: 5.5%, TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>: 4%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 5%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.5%, ZnO+MgO: 4%, K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O: 1.5%の組成になるよう原料を調合し、1500℃で熔融してガラス化し、これをプレス法により直径80mmの反射鏡の基材形状に成形した。変形温度が660℃のこのガラス成形体を570℃に1時間保持した後、毎分3℃の昇温速度で770℃に昇温し、この温度で1時間保持してから冷却した。熱処理前透明であった成形体は乳白色になっており、X線回折図から、 $\beta$ -スポジュウム固溶体になったことが確認された。熱膨張係数(室温~400℃の平均値)は $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、曲げ強度は900kgf/cm<sup>2</sup>であった。また、600℃に加熱して冷水中に投入しても破損せず、耐熱衝撃性も優れていることが確認された。表面は美麗な光沢面で、その平均粗さは0.03 $\mu$ m以下であった。製品の所定の位置にTa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>交互多層膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率は、上記と同じガラスの反射鏡基材に熱処理を施さずに同じ反射膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率を100とすると全可視光領域にわたり90以上であった。

【0014】実施例2

SiO<sub>2</sub>: 53%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.5%, Li<sub>2</sub>O: 6%, TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>: 4.3%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 3%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%, PbO+MgO: 3.5%, K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O: 1.4%の組成になるよう原料を調合し、1470℃で熔融してガラス化し、これをプレス法により直径80mmの反射鏡の基材形状に成形した。変形温度が650℃のこのガラス成形体を600℃に1時間保持した後、毎分5℃の昇温速度で750℃に昇温し、この温度で1時間保持してから冷却した。熱処理前透明であった成形体は半透明の乳白色に

なっており、X線回折図から、 $\beta$ -スポジュウム固溶体になったことが確認された。熱膨張係数は $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、曲げ強度は950kgf/cm<sup>2</sup>であった。また、600℃に加熱して冷水中に投入しても破損せず、耐熱衝撃性も優れていることが確認された。表面は美麗な光沢面で、その平均粗さは0.025 $\mu$ m以下であった。製品の所定の位置にTa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>交互多層膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率は、上記と同じガラスの反射鏡基材に熱処理を施さずに同じ反射膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率を100とすると全可視光領域にわたり90以上であった。

【0015】比較例1

PbOおよびMgOを含まないほかは実施例2の場合と同様の原料、すなわちSiO<sub>2</sub>: 53%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.5%, Li<sub>2</sub>O: 6%, TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>: 4.3%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 3%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%, K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O: 1.4%の原料を1470℃で熔融してガラス化し、これを実施例2の場合と同様にして直径80mmの反射鏡の基材形状に成形した。変形温度が650℃のこのガラス成形体を600℃に1時間保持した後、毎分5℃の昇温速度で750℃に昇温し、この温度で1時間保持してから冷却した。熱処理前透明であった成形体は半透明の乳白色になっており、 $\beta$ -スポジュウム固溶体の生成が確認されたが、製品の表面粗さにむらがあり、粗いところは0.3 $\mu$ mを超えた。また、全体としても変形していることが認められた。その結果、これに実施例2の場合と同様に多層反射膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率は、研磨ガラス面に同じ反射膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率を100とすると、全可視光領域において90に達しなかった。

【0016】比較例2

実施例2と同様にして得られたガラス成形体を、650℃で1時間保持した後、830℃に昇温して1時間熱処理した。熱処理前透明であった成形体は乳白色になっており、X線回折図から $\beta$ -スポジュウム固溶体になったことが確認され、曲げ強度は1400kgf/cm<sup>2</sup>と高かったが、熱膨張係数は $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、耐熱衝撃性は500℃以下であった。表面の平均粗さは0.05 $\mu$ m以上であり、さらに、肉眼で認められるシワもあった。この成形体を実施例2の場合と同様にして多層反射膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率は、研磨ガラス面に同じ反射膜を蒸着して得られた反射鏡の反射率を100とすると全可視光領域において80前後であった。

【0017】

【発明の効果】上述のように、耐熱性、耐熱衝撃性および機械的強度にすぐれ、しかも従来の結晶化ガラスと違ってきわめて平滑な光沢表面を本質的に有する本発明のセラミックス成形体は、反射鏡基材として優れているだけでなく、その特長を生かして、各種光学材料、電気絶縁体、電子部品材料など、多くの用途に利用することが

7

できる。また、本発明の製造法によれば、従来の結晶化ガラスを製造する場合よりもずっと低い温度で結晶化を起こさせて安価に提供することができ、しかも製品は通常研磨仕上げを必要としないほど高度の平滑性を有する

8

表面のものであるから、本発明により、多くの分野で従来よりも容易に平滑度の高い耐熱性材料を利用することが可能になる。